

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP 04 00 7840.5  
Your Ref.: FP-8605

PUBLICATION NUMBER : 04353534  
PUBLICATION DATE : 08-12-92

APPLICATION DATE : 30-05-91  
APPLICATION NUMBER : 03155859

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : OKUDA YASUHIRO;

INT.CL. : C08J 9/00 B01D 71/36 // C08L 27:18

TITLE : POROUS SUBSTANCE OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a readily producible drawn PTFE porous substance, having a specific fiber knot structure continuous in a netlike form, long fiber and an integral structure excellent in strength characteristics.

CONSTITUTION: A polytetrafluoroethylene porous substance having a microfibrinous structure composed of fiber and knots connected with the aforementioned fiber. The fiber-knot structure is substantially formed from parts of long fiber extending from the front to the back surfaces and parts of short fiber. The above-mentioned parts of the short fiber are continuous in the network direction in the direction perpendicular to the orientation direction of the fiber in the porous substance and the thickness direction. The aforementioned porous substance is produced by forming an unsintered polytetrafluoroethylene mixture containing a liquid lubricant, uniaxially drawing the resultant formed product, providing a porous substance and heating one of surfaces at a higher temperature up to 50-300°C than that of the other surface in heating both the front and the back surfaces at  $\geq 325^{\circ}\text{C}$  sintering temperature and imparting a temperature gradient to the front and the back surfaces. The heating time is 10-200sec. Long fiber having  $\geq 150\mu\text{m}$  average length and short fiber having  $\leq 20\mu\text{m}$  average length are used.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-353534

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	CEW A	8927-4F		
B 0 1 D 71/36		8822-4D		
H. C 0 8 L 27:18				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-156660

(22) 出願日 平成3年(1991)5月30日

(71) 出願人 000002190

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 奥田 泰弘

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

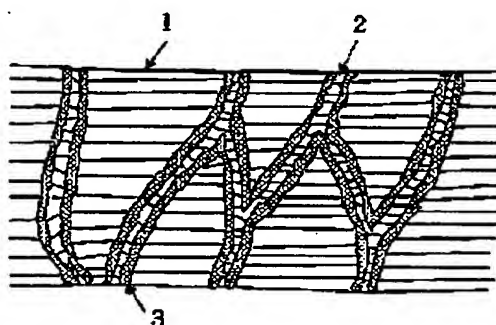
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレン多孔質体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 繊維が長く、しかも強度特性に優れた一体構造の延伸PTFE多孔質体を提供すること。

【構成】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細線維状組織を有するポリテトラフルオロエチレン多孔質体において、繊維-結節構造が、多孔質体の表面から裏面に至るまで繊維の長い部分1と繊維の短い部分2の二つの部分から実質的に構成され、かつ、繊維の短い部分2が多孔質体の繊維の配向方向と垂直方向および多孔質体の厚み方向に網目状に連続していることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔質体、およびその製造方法。



(2)

特開平4-353534

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維と疎繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有するポリテトラフルオロエチレン多孔質体において、繊維一節節構造が、多孔質体の表面から裏面に至るまで繊維の長い部分と繊維の短い部分の二つの部分から実質的に構成され、かつ、繊維の短い部分が多孔質体の繊維の配向方向と垂直方向および多孔質体の厚み方向に網目状に連続していることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔質体。

【請求項2】 液状潤滑剤を含む未焼結のポリテトラフルオロエチレン混合物を所望の形状に成形し、成形物を少なくとも一軸方向に延伸して得られる多孔質体の表面と裏面の両側を焼結温度の327℃以上の温度で加熱し、その際、一方の表面を他方の表面よりも50℃から300℃までの範囲の高い温度で加熱して、多孔質体の表面と裏面間に温度勾配を与えることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略記）多孔質体は、PTFEの優れた耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、非粘着性、潤滑性、耐油性等の特徴を備えて、様々な分野で利用されている。なかでも、延伸法により製造されるPTFE多孔質体は、非常に細い繊維と疎繊維により互いに連結された結節とからなる微細繊維状構造を有しており、この多孔質構造を利用して、メンブランフィルター等の濾過材や隔膜、電気絶縁材料、人工臓器材料等の広範な分野で使用されている。

【0003】 延伸PTFE多孔質体は、延伸倍率などの延伸条件を変えることによって、その孔径を自由に設定できるため、様々な孔径を必要とする広範囲の用途に利用可能である。しかしながら、延伸倍率を上げて繊維を長くすればするほど、強度が低下し、特に延伸方向と垂直方向の強度が著しく低下するため、ついには実用的な強度を有する構造体として維持できなくなる。したがって、従来の技術では、力学上、PTFE多孔質体の長繊維化には限界があり、かつ、その長さの限度が非常に短かった。

【0004】 すなわち、延伸PTFE多孔質体においては、延伸により生じたPTFEの微細繊維状組織が延伸方向に強く配向しているため、引張強度は延伸方向には強いが、これと垂直な方向には弱い、延伸方向に引き易い。このため、PTFE多孔質体の延伸倍率を向上し、繊維を長くすると、強度が著しく低下し、特に延伸方向と垂直方向の強度が著しく低下して、構造体として維持できなくなる。

【0005】 このような問題点を解決する方法として、

（1）PTFE多孔質体の肉厚を厚くして強度を向上させる方法、（2）メッシュ等の補強材で補強する方法、などが考えられる。ところが、（1）の方法では、体積が増加するばかりではなく、例えば、メンブランフィルターにおいては、濾過液の透過流量が低下するため、その基本的性能を損なう。（2）の方法では、補強材が剥離したり、製造工程が煩雑になるといった問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、繊維が長く、しかも強度特性に優れた一体構造の延伸PTFE多孔質体を提供することにある。また、本発明の目的は、このような繊維が長く、かつ、強度特性に優れた一体構造の延伸PTFE多孔質体を容易に製造する方法を提供することにある。

【0007】 本発明者は、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、延伸PTFE多孔質体の表面と裏面の両側を焼結温度の327℃以上の温度で加熱するとともに、一方の表面を他方の表面よりも特定の範囲の高い温度で加熱して、多孔質体の表面と裏面間に温度勾配を与えることにより、微細繊維状組織における繊維一節節構造が、多孔質体の表面から裏面に至るまで繊維の長い部分と繊維の短い部分の二つの部分から実質的に構成され、かつ、繊維の短い部分が多孔質体の繊維の配向方向と垂直方向および多孔質体の厚み方向に網目状に連続しているPTFE多孔質体の得られることを見出した。

【0008】 この製造方法によるPTFE多孔質体は、従来技術によるものよりも長い繊維の部分と有するとともに、網目状に3次元的に連続している繊維の短い部分が存在する。そして、長繊維部分は多孔質体としての機能を果たすために必要な繊維長を有し、短繊維部分は構造体としての強度を保持する役割を果たす。これにより、長繊維の延伸PTFE多孔質体としての機能を有し、しかも強度特性に優れた延伸PTFE多孔質体となる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、繊維と疎繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有するポリテトラフルオロエチレン多孔質体において、繊維一節節構造が、多孔質体の表面から裏面に至るまで繊維の長い部分と繊維の短い部分の二つの部分から実質的に構成され、かつ、繊維の短い部分が多孔質体の繊維の配向方向と垂直方向および多孔質体の厚み方向に網目状に連続していることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔質体が提供される。

【0010】 また、本発明によれば、液状潤滑剤を含む未焼結のポリテトラフルオロエチレン混合物を所望の形状に成形し、成形物を少なくとも一軸方向に延伸して得

(3)

特開平4-353534

られる多孔質体の表面と裏面の両側を焼結温度の327℃以上の温度で加熱し、その際、一方の表面を他方の表面よりも50℃から300℃までの範囲の高い温度で加熱して、多孔質体の表面と裏面に温度勾配を与えることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔質体の製造方法が提供される。

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明が対象とするPTFE多孔質体は、基本的には特公昭42-13560号に記載の方法により製造されるもので、その形状は、シート状、チューブ状、ロッド状等任意のものを選択できる。

【0012】本発明のPTFE多孔質体の製造方法では、まずPTFE未焼結粉末に枝状糊剤を混和し、押出し、圧延等により所望の形状に成形する。得られた成形体から枝状糊剤を除去し、あるいは除去せずして、少なくとも一軸方向に延伸すると、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有するPTFE多孔質体が形成される。PTFE多孔質体は、通常、チューブ状またはシート状などの表面と裏面（あるいは内表面と外表面）の両面を有するものである。この多孔質体を、収縮しないように固定した状態で、327℃以上に加熱し、延伸した構造を焼結すると、強度の向上したPTFE多孔質体が得られるが、本発明においては、以下の操作を行なう点に特徴を有する。

【0013】すなわち、多孔質体を収縮しないように固定した状態で、その表面と裏面（あるいは内表面と外表面）の両面を焼結温度の327℃以上の温度で加熱するが、その際、一方の表面を他方の表面よりも50℃から300℃まで、好ましくは100℃から250℃までの範囲の高い温度で加熱して、多孔質体の表面と裏面に温度勾配を与える。その結果、多孔質体の表面から裏面に至るまで繊維-結節構造の再配列が起こり、処理前よりもさらに延伸されて長繊維化した部分と、処理前より短繊維化した部分を得られる。しかも、短繊維部分は延伸方向、延伸方向に垂直な方向および構造体の厚み方向の三方向に、網目状に連結した構造のPTFE多孔質体を得られる。

【0014】なお、PTFE多孔質体がチューブ状である場合には、外表面の加熱温度を内表面の加熱温度より高くすることが好ましく、また、内表面の加熱温度は、PTFEが分解しないように500℃以下に制御することが望ましい。

【0015】PTFE多孔質体の両面を327℃以上に加熱し、かつ、両面に温度差を設ける方法としては、例えば、シート状PTFE多孔質体の場合には、該多孔質体を収縮しないように固定した状態で、各面に327℃以上であって、温度の異なる熱風を吹き付けるか、あるいは温度の異なる加熱ベルトに接触させる方法などがある。また、チューブ状PTFE多孔質体の場合には、ス

テンレス鋼棒を内腔に挿入し、該ステンレス鋼棒により内表面を加熱し、外表面には熱風を吹き付けることにより、加熱するとともに、温度差を設けることができる。

【0016】加熱時間は、加熱温度にもよるが、通常、10～200秒程度である。また、PTFE多孔質体の両面を327℃以上の温度で加熱しない場合、あるいは温度差を50～300℃の範囲内に制御しない場合には、前記特定の繊維-結節構造を形成することができない。

【0017】図1は、本発明のチューブ状PTFE多孔質体の内面における微細構造の略図である。図2は、本発明のチューブ状PTFE多孔質体の延伸方向の断面の微細構造の略図である。これらの図は、いずれもPTFE多孔質体の顕微鏡写真を観察した結果に基づいて作成したものである。各図中、1は長繊維部分、2は短繊維部分、3は結節を示す。また、繊維の長手方向が一軸延伸の方向を示す。

【0018】ところで、特公昭58-1656号には、延伸方向と垂直の方向の強度特性に優れたPTFE多孔質体を製造する方法が開示されている。該公報に記載の発明においては、PTFE多孔質体の一部分、例えばPTFE多孔質体チューブの外側を加熱することにより、各結節間を結ぶ繊維が切断され、いくつかの結節がより集まって、加熱面は最終的には数十μmから数mmの孔径を有する網状の凹凸構造が形成され、その結果、微細繊維状組織の配向が一方向に強い部分と該方向と垂直の方向に残り部分とを有するPTFE多孔質体を得られるというものである。

【0019】しかしながら、該公報に記載の方法では、延伸PTFE多孔質体の一部分を加熱するため、該多孔質体の一方の表面は327℃以上に加熱されるが他方の表面は327℃未満であるため、本発明におけるような、PTFE多孔質体の表面から裏面に至るまでの繊維-結節構造の再配列が起きることはなく、しかも、長繊維部と短繊維部に分かれ、短繊維部分が延伸方向、延伸方向に垂直な方向および構造体の厚み方向の三方向に網目状に連結する構造の延伸PTFE多孔質体は得られない。

【0020】本発明による延伸PTFE多孔質体においては、長繊維部分の平均繊維長は、20～1000μmの範囲で任意に形成することができるが、通常、60μm以上、好ましくは100μm以上、より好ましくは150μm以上である。一方、短繊維部分の平均繊維長は、通常、20μm以下である。この短繊維で構成される部分は、結節の密度が高いため、強度特性に優れているが、さらに、短繊維が三方向の網目構造をとることにより、多孔質体の強度が増大する。そのため、孔径が大きくしかも気孔率の高い延伸PTFE多孔質体であって、しかも構造体としての力学特性を維持することができ

(4)

特開平4-353534

5

【0021】したがって、本発明の製造方法によれば、実質的に1000 $\mu$ mまでの繊維長を有する大孔径で、しかも強度特性に優れた延伸PTFE多孔質体を提供することができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0023】【実施例1】PTFE粉末（ダイキン社製、商品名ポリフロンF-104）100重量部に対して、液状潤滑剤27重量部を添加して混和し、加圧予備成形後、押出し機で内径3mm、外径4mmのチューブ状に押出した。このチューブから液状潤滑剤を乾燥除去した後、400℃に加熱し、1000%の延伸倍率で一軸延伸した。得られた延伸チューブに、外径3mmのステンレス鋼棒を挿入し、外表面側を700℃、内表面側を480℃にて70秒間加熱した。物性の測定結果を表1に示す。

【0024】【比較例1】PTFE粉末（ポリフロンF\*

	実施例1	比較例1	比較例2
外径 (mm)	4.0	4.0	4.0
内径 (mm)	3.0	3.0	3.0
平均繊維長 ( $\mu$ m)	長繊維部 191	150	150
	短繊維部 181		
バブルポイント (Kg/cm <sup>2</sup> )	0.01	0.01	0.01
漏水圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	0	0	0
周方向引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.2	1.1	3.2
引張強度 (g)	199	29	52

【0027】物性の測定方法は、次のとおりである。

〈平均繊維長〉定査型電子顕微鏡で、繊維間距離を測定した平均値。

〈バブルポイント〉延伸PTFEチューブをイソプロピルアルコールに含浸し、管壁の孔内をイソプロピルアルコールで充填した後、チューブの内側より徐々に空気圧を負荷したときに、初めて気泡が出てくる時の圧力を測定する。

〈漏水圧〉延伸PTFEチューブの内側から徐々に水圧を負荷したときに、初めて水が管壁より出てくる時の水圧を測定する。

〈周方向引張強度〉チューブを円周方向に切り開き、引張速度100mm/分で引っ張った時に破断する強度。

〈引張強度〉チューブ端より3mmのところを、0.2mmの針金を通して引っ張った時に引裂きの起こる荷重。

【0028】【実施例2】PTFE粉末（ポリフロンF

6

\*-104) 100重量部に対して、液状潤滑剤27重量部を添加して混和し、加圧予備成形後、押出し機で内径3mm、外径4mmのチューブ状に押出した。このチューブから液状潤滑剤を乾燥除去した後、400℃に加熱し、1000%の延伸倍率で一軸延伸した。このチューブ全体を延伸した状態のまま約390℃に加熱することにより焼結した。物性の測定結果を表1に示す。

【0025】【比較例2】PTFE粉末（ポリフロンF-104）100重量部に対して、液状潤滑剤27重量部を添加して混和し、加圧予備成形後、押出し機で内径3mm、外径4mmのチューブ状に押出した。このチューブから液状潤滑剤を乾燥除去した後、400℃に加熱し、1000%の延伸倍率で一軸延伸した。この延伸チューブの内腔に外径3mmのステンレス棒を挿入し、外表面側を680℃、内表面側を280℃にて70秒間加熱した。物性の測定結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

-104) 100重量部に対して、液状潤滑剤27部を添加して混和し、加圧予備成形後、圧延により0.5mm厚のシートとした。このシートから液状潤滑剤を乾燥除去した後、1000%の延伸倍率で一軸延伸し、延伸状態で390℃に加熱することにより焼結した。

【0029】この延伸シート的一方の表面を650℃、他方の表面を450℃にて60秒間加熱処理した。得られた延伸PTFEシートの繊維長は、長繊維部で平均180 $\mu$ m、短繊維部で平均15 $\mu$ mであった。

【0030】この延伸シート的一端から5mmの場所に0.4mm径のステンレス鋼棒を通して輪状とし、延伸方向およびそれと垂直の方向に50mm/分の速度で引張った場合に引裂の起こる荷重を測定したところ、延伸方向に180g、垂直方向に160gであった。

【0031】【比較例3】PTFE粉末（ポリフロンF-104）100重量部に対して、液状潤滑剤27部を添加して混和し、加圧予備成形後、圧延により0.5mm

(5)

特開平4-353534

7  
m厚のシートとした。このシートから液状潤滑剤を乾燥除去した後、1000%の延伸倍率で一軸延伸した。このシート全体を収縮しないように固定した状態で約990℃に加熱することにより焼結した。

【0032】この延伸PTFEシートの平均繊維長は150μmであった。このシートを実施例2と同様の方法にて引裂強度を評価したところ、延伸方向は195g、垂直方向は100g以下であった。

【0033】

【発明の効果】本発明のPTFE多孔質体は、繊維-結節構造における繊維の長さを、従来の延伸PTFE多孔質体では強度が維持できない程の長繊維としても、短繊維部分によって強度が維持されるため、実用に供することが可能である。しかも、これらの長繊維および短繊維を含む繊維-結節構造が一体的に形成されているため、補強材を用いる場合のような問題点はない。したがっ

8  
て、本発明の多孔質PTFEは、特に従来の延伸PTFEでは利用できなかった大孔径で、かつ耐薬品性や耐熱性が必要とされる多孔質体として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

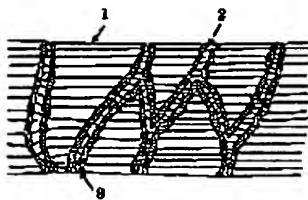
【図1】本発明のチューブ状PTFE多孔質体の内面の定査型電子顕微鏡写真に基づいて作成した模式図である。

【図2】本発明のチューブ状PTFE多孔質体の延伸方向の断面の走査型電子顕微鏡写真に基づいて作成した模式図である。

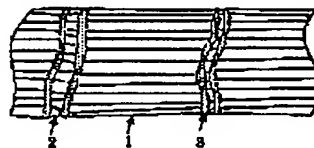
【符号の説明】

- 1 繊維の長い部分
- 2 繊維の短い部分
- 3 結節

【図1】



【図2】



特開平4-353534

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成11年(1999)4月20日

【公開番号】特開平4-353534  
 【公開日】平成4年(1992)12月8日  
 【年道号数】公開特許公報4-3536  
 【出願番号】特願平3-155859  
 【国際特許分類第6版】

C08J 9/00 CEM

B01D 71/36

// C08L 27:18

【F1】

C08J 9/00 CEM A

B01D 71/36

【手続補正言】

【提出日】平成9年11月18日

\*【補正内容】

【手続補正1】

【0026】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

\*

		実施例1	比較例1	比較例2
外径 (mm)		4.0	4.0	4.0
内径 (mm)		3.0	3.0	3.0
平均繊維長 ( $\mu\text{m}$ )	長繊維部	191	150	150
	短繊維部	12		
バブルポイント ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )		0.01	0.01	0.01
漏水性 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )		0	0	0
周方向引張強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )		8.2	1.1	3.2
引張強度 (g)		139	29	52

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**